

Claims

- (1) Ink for image recording used in an inkjet or ink mist recording process effecting recording by jetting ink in a form of micro droplets or mist from a recording head and then adhering the ink onto a recording medium; characterized in that having a minimum film-forming temperature of 40°C or above.
- (2) Ink for image recording according to claim 1, wherein the ink contains as a binder at least a wax emulsion, resin emulsion, latex, organic ultra-fine particle and inorganic ultra-fine particle.

Page 4, upper right column, line 18 to page 5, lower left column, line 16 of the description

As the solvent used in the present invention, water or a mixed solvent of water and water-miscible organic solvent can be used.

Water is preferably distilled pure water.

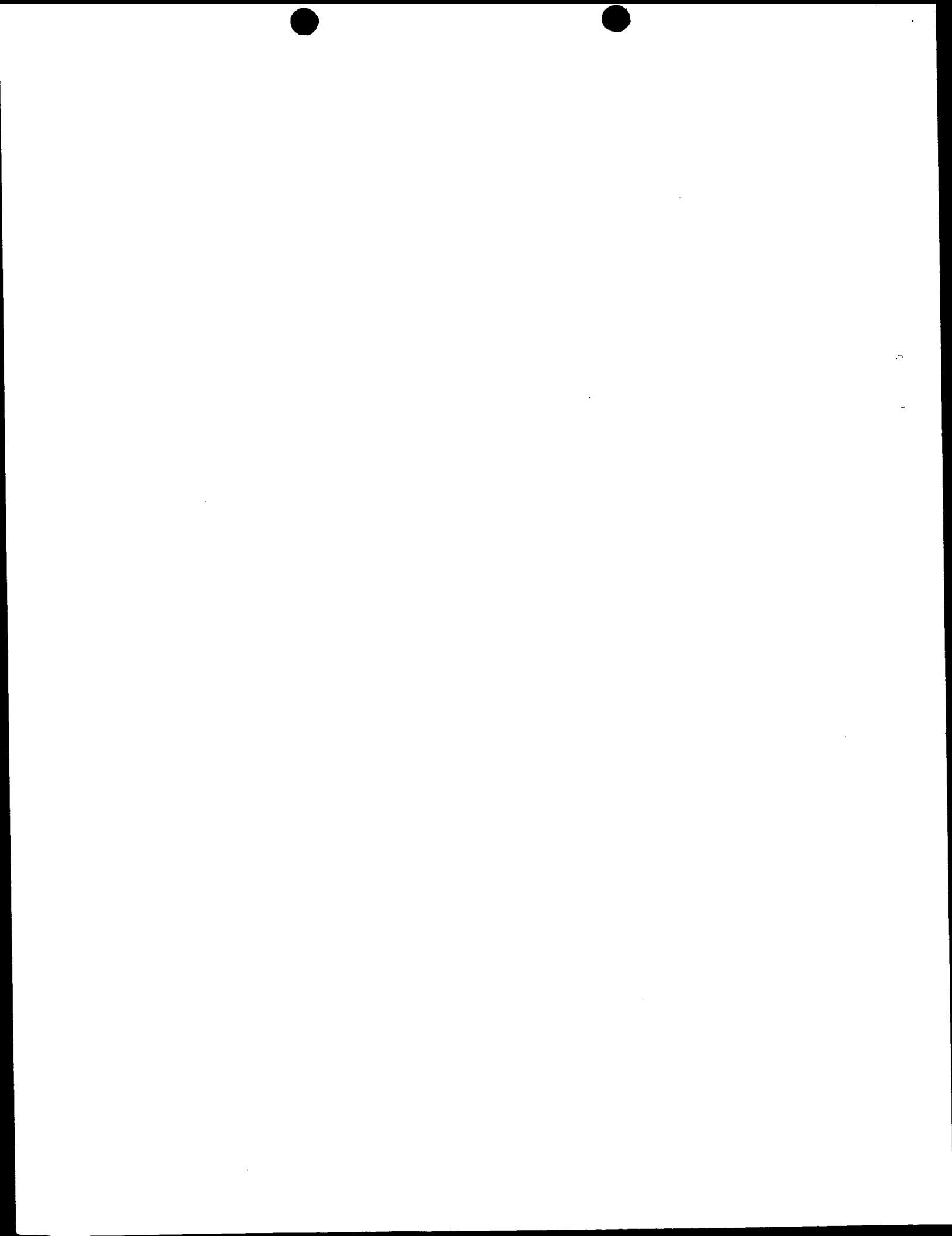
The water-miscible organic solvents used as mixed with water include alkyl alcohols with a carbon number of 1 to 4, ketones, ethers, polyalkylene glycols, alkylene glycols, glycerin and lower alkyl ethers of polyvalent alcohols.

These water-miscible organic solvents can be used individually, or in combination of two or more thereof to provide appropriate ink property.

The binders available in the present invention include emulsions of homopolymeric or copolymeric resins such as vinyl acetate, acryl, styrene and olefin resins; emulsions of natural or synthetic waxes such as paraffin wax, microcrystalline wax and carnauba wax; alkyd-base and epoxy ester-base colloidal dispersions; organic ultra-fine particles of styrene, methacrylate or acrylate; and inorganic ultra-fine particle such as colloidal silica.

The minimum film-forming temperature (M.F.T.) is optimized at 40°C or higher by selecting types of the binder, degree of polymerization, particle size, presence or absence of a plasticizer and copolymerization.

As for the ink property in the present invention, the viscosity at 20°C is preferably 1.2 to 10 cp, since the drying property in a high-speed printing may be degraded below 1.2 cp and clogging may occur to degrade stability in the spraying



above 10 cp.

Besides the basic composition of the present invention described above, known dispersant, surfactant, viscosity adjusting agent, surface tension adjusting agent, resistivity adjusting agent, pH adjusting agent or mildewproofing agent may be added as required.

When the ink is intended for use in the inkjet process in which the ink is sprayed with the aid of thermal energy, thermal properties thereof (for example, specific heat, thermal expansion coefficient, and heat conductivity) will be adjusted.

While Examples and Comparative Examples will be described hereinafter, it is to be understood that the present invention is not limited thereto.

Example 1

Amounts of the individual ink components shown below are expressed in wt%.

Direct Black #19	3%
Organic ultra-fine particle	97%
(manufactured by Nippon Paint Co., Ltd.)	
(solid concentration=20%)	

The above components were thoroughly mixed by stirring in a container, and filtered through a membrane filter with a pore size of 0.5 μ m, to prepare an ink for recording.

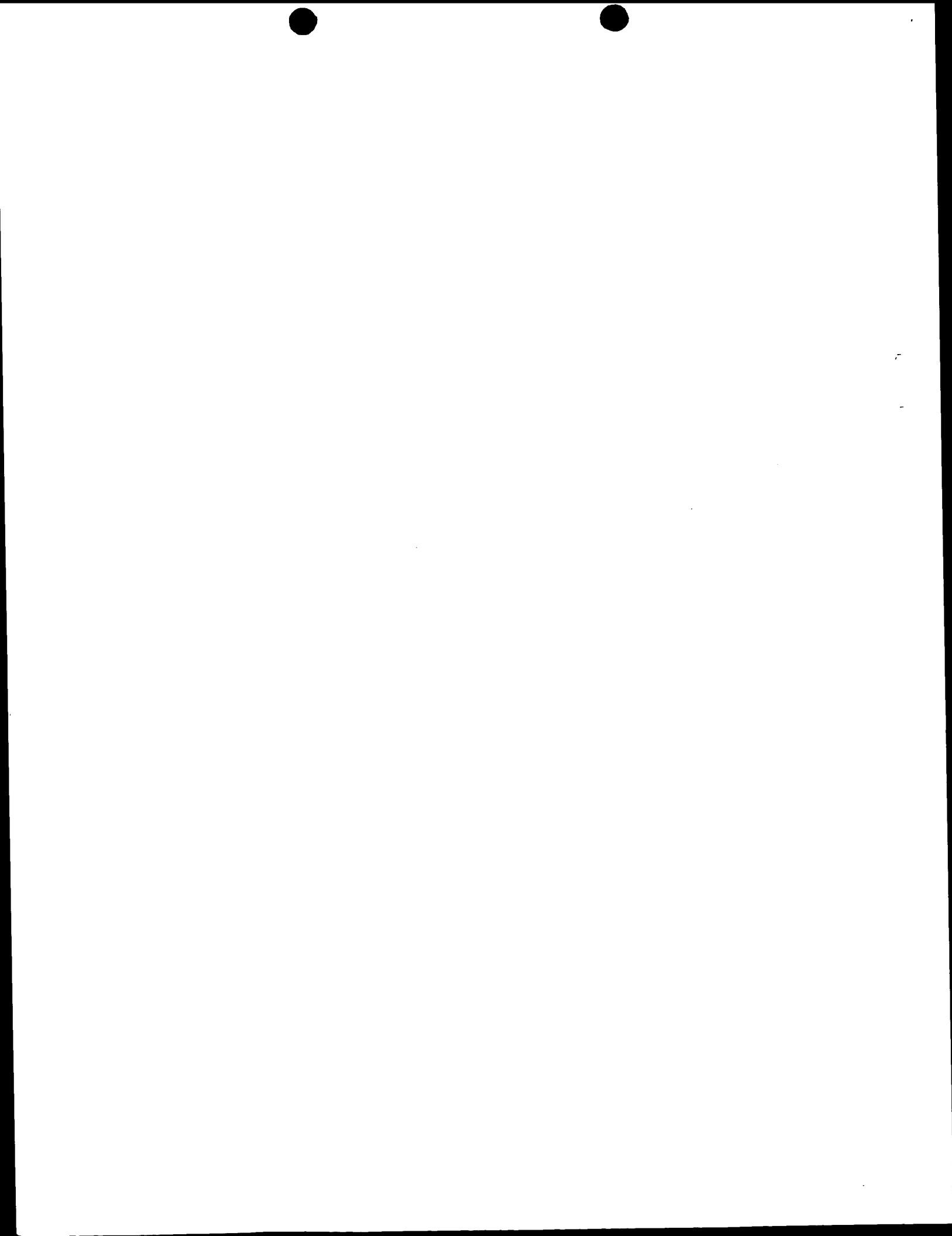
Example 2

Carbon Black (pigment)	5%
Organic ultra-fine particle	80%
(manufactured by Nippon Paint Co., Ltd.)	
(solid concentration=20%)	
Distilled pure water	10%

The above components were thoroughly mixed by stirring and the mixture was then dispersed using a ball mill until the particle size of the pigment became 0.1 μ m or below.

Example 3

Direct Black #154	3%
Acryl-styrene emulsion	50%



(solid concentration=40%, manufactured by
Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated)
Distilled pure water 47%

The above components were thoroughly mixed by stirring in a container, and filtered through a membrane filter with a pore size of 0.5 μ m, to prepare an ink for recording.

Example 4

Acid Blue #9	3%
Wax emulsion	30%
(solid concentration=40%, manufactured by	
Toho Industrial Co., Ltd.)	
Distilled pure water	67%

The above components were thoroughly mixed by stirring in a container, and filtered through a membrane filter with a pore size of 0.5 μ m, to prepare an ink for recording.

Example 5

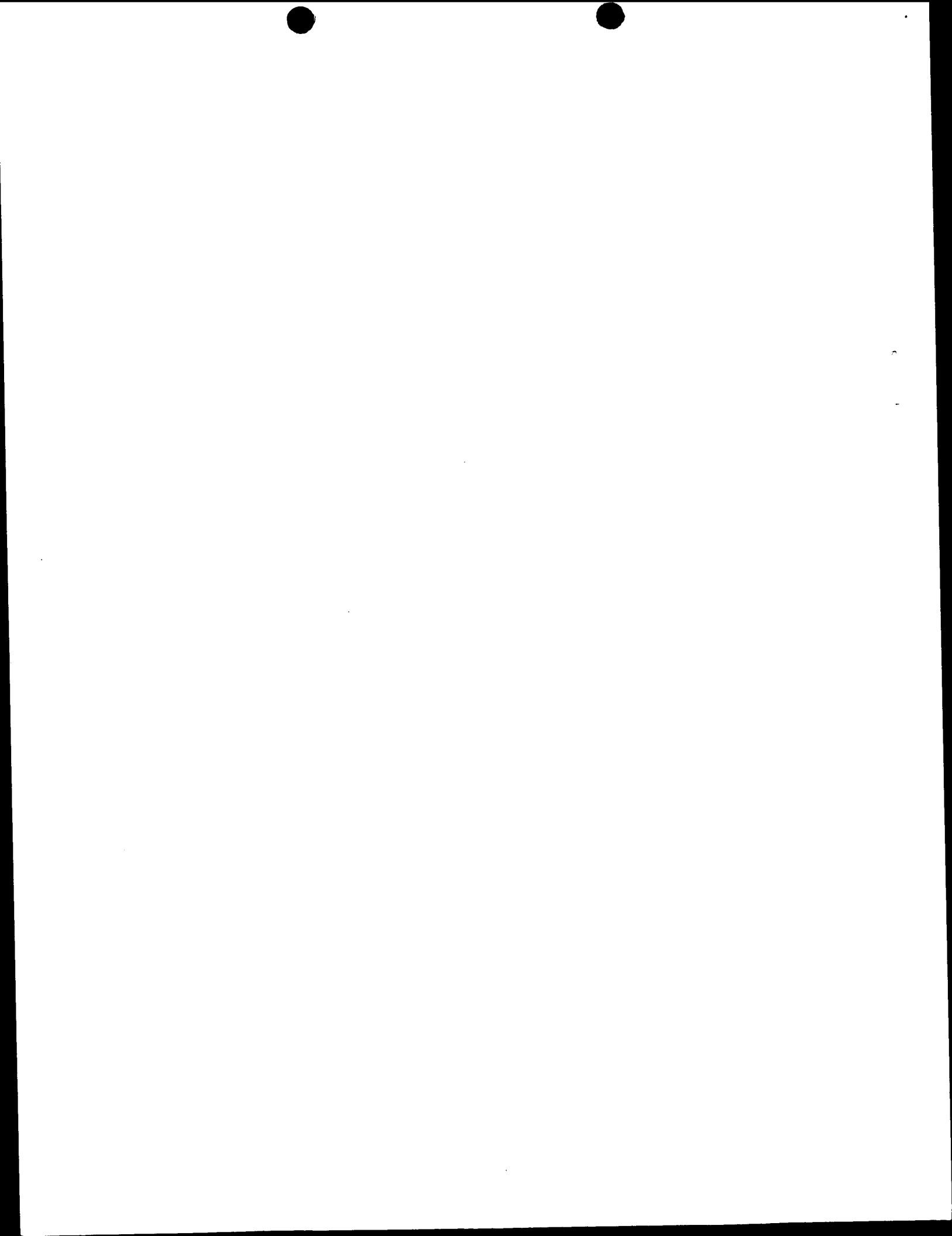
Acid Red #87	3%
Acryl/colloidal silica emulsion	50%
(solid concentration=40%, manufactured by	
Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated)	
Distilled pure water	47%

The above components were thoroughly mixed by stirring in a container, and filtered through a membrane filter with a pore size of 0.5 μ m, to prepare an ink for recording.

Example 6

Inks having the compositions shown below were prepared according to the method described in Example 1.

Direct Black #154	3%
Acrylic emulsion	50%
(solid concentration=40%, manufactured by	



Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated)

Distilled pure water 47%

Acid Yellow #23 3%

Acrylic emulsion 50%

(solid concentration=40%, manufactured by

Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated)

Distilled pure water 47%

Acid Red #87 3%

Acrylic emulsion 50%

(solid concentration=40%, manufactured by

Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated)

Distilled pure water 47%

Acid Blue #9 3%

Acrylic emulsion 50%

(solid concentration=40%, manufactured by

Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated)

Distilled pure water 47%

As Comparative Example, the components shown below, including an emulsion having an M.F.T. of lower than 40°C, were thoroughly mixed by stirring in a container, and filtered through a membrane filter with a pore size of 0.5 μ m, to prepare an ink for recording.

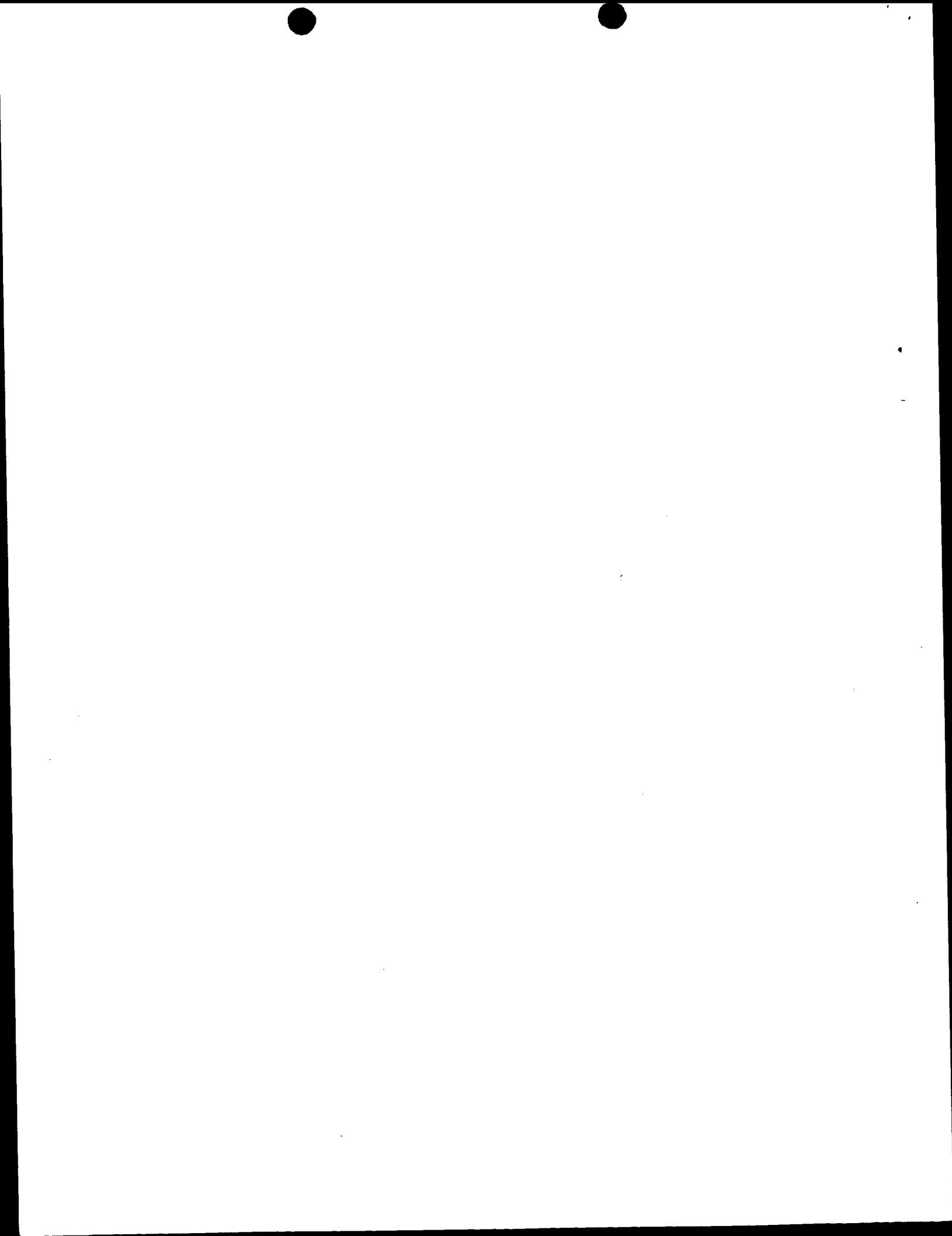
Direct Black #154 3%

Acrylic emulsion 50%

(solid concentration=40%, manufactured by

Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated)

Distilled pure water 47%



⑪ 公開特許公報 (A) 平3-160068

⑫ Int. Cl. 3

C 09 D 11/00
11/10

識別記号	厅内整理番号
P S Z	7038-4 J
P T J A	7038-4 J
P T K B	7038-4 J
P T W C	7038-4 J

⑬ 公開 平成3年(1991)7月10日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 画像記録用インク

⑮ 特 願 平1-299233

⑯ 出 願 平1(1989)11月17日

⑰ 発明者 大西 弘幸 長野県飯能市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

⑱ 出願人 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

⑲ 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 外1名

明細書

1. 発明の名称

画像記録用インク

2. 特許請求の範囲

(1) 記録ヘッドから微小液滴インクもしくは霧状インクを噴出させ、記録用媒体に該インクを付着させ記録を行うインクジェットまたはインクミスト記録方法に用いる画像記録用インクの最低適温温度が40℃以上であることを特徴とする画像記録用インク。

(2) 固着剤として少なくとも、ワックスエマルジョン、樹脂エマルジョン、ラテックス、有機樹脂粒子、無機超微粒子を含有することを特徴とする請求項1記載の画像記録用インク。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、微小液滴インクまたは霧状インクを記録ヘッドから噴出させ、記録用媒体に記録を行うインクジェットもしくはインクミスト記録方法に用いる画像記録用インクに関し、特にビジネス

もしくはパーソナル分野で用いる高速かつ高品位なモノクロおよびカラーの記録が可能で、目づまりの心配のない、保存安定性に優れた画像記録用インクに関する。

〔従来の技術〕

従来、インクジェット記録方式としては、コンティニュアスタイプとオンドマンドタイプの2つに大別することができ、前者は荷電制御型 (Electrostatic方式)、後者は電気機械式 (Kymose方式)、電気熱交換式 (パブルジェット、サーマルインクジェット)、静電吸引式 (スリットジェット、電界制御式) がある。

また、インクミスト記録方法としては、超音波エネルギーにより記録インクを霧化させ、発生した霧状インクに電荷を与え、帯電インクミストを静電的に紙に記録する方法がある。

この様なジェット記録方式に用いるインクとしては、主として水系インクと非水系インクがあるが、臭気・安全性・にじみの面で水系インクが主流を占めている。

水系インクは、各種の水溶性染料または顔料を水または水と水溶性有機溶剤からなる液媒体に溶解または分散させ、必要に応じて各種添加剤が添加されたものが現在使用されている。

これらジェット記録の長所として、

- ①直接記録であるためプロセスが簡単
- ②無騒音
- ③カラー化が容易
- ④高速記録が可能
- ⑤普通紙が使用できるため低ランニングコストが可能
- ⑥微小インクを用いるため高解像度の記録が可能

以上の特徴を有しており以前からその将来性が注目されていた。

近年、パーソナルコンピューターを始めとするOA機器用プリンタとして上記特徴を有したジェットプリンタの本格的な製品化時代の到来であると考えられる。

しかし、製品としてはまだ成長期の入口に足を

しかし、一層の普及を妨げている要因としてはオフィスや家庭で一般的に使用されている普通紙（国内においてはコピー用紙、国外においてはコピー用紙およびボンド紙を普通紙と呼ぶことにする）に対して印字品質・圖像品質が悪いことがある。（そのため苦肉の策として、指定紙が用意されている）

すなわち、圖像形成インクが記録紙に付着した際、乾燥性が悪く、また図1に示す如く、毛細管現象により記録紙のセルロース繊維に沿ってインクが流れるために印字・圖像の品質が著しく低下する。そのためこれらの欠点が改良された圖像形成用インクが強く望まれている。

この様な観点から、従来種々の普通紙記録用インクが提案されている。

例えば、特許出願公開昭55-29546号公報には、特定の界面活性剤を添加し、表面張力を下げてインクの紙への吸収性を高めたものが提案されており、特許出願公開昭56-57862号公報には、強塩基物質を添加し高PH（ペーハー）

ふみ入れた段階であり、解決しなければならない技術的課題も多いのが現状である。

上記記録方法において、方式の違いによって要求項目が若干異なるものの、共通して要求される項目として、

- 1) にじみがなく高品位な記録画像が得られること
- 2) インクの乾燥・定着速度が速く、尾引きのないこと
- 3) ノズル及びインク流路経路で目づまりせず吐出が安定していること
- 4) インクの分散安定性・保存性・安全性が高いこと
- 5) 記録速度が高いこと
- 6) 印刷物の耐光性がよいこと

等が特に重要である。

現在、上記の要求項目の全てを満足させるために記録用インク及び装置の両面から精力的な検討がなされており、要求性能によってはかなりの改良が認められてきている。

とし、普通紙の耐水処理剤であるサイズ剤やバルブ材を化学的に溶解し、ドットの広がりと吸収性を制御する方法および特許出願公開昭58-13675号公報には、インク中に分子量4万以上のポリビニルピロリドンを入れ、ドットの広がりと紙への吸収性を制御する方法が提案されている。

【発明が解決しようとする課題】

しかしこのような従来の提案のものでは、次のような問題があった。

普通紙に対して高速印刷を行った場合、それぞれ一定の効果は認められるものの、界面活性剤を含むインクでは、インクがしみこむために定着速度は速くなるが、表面張力が低いために紙の繊維に沿ったインクの拡散が改良されずにじみが生じ、印字品質が劣化する。また界面活性剤による泡立ちが生じるためノズル内に気泡が入りやすく、安定した吐出が得られない等の問題点があった。

また、強塩基物質を含むインクでは、インクの吸収性・定着性は高いが、乾燥性は充分ではなく、尾引きおよび紙の繊維に沿ったインクの拡散が改

良されずにじみが生じ、満足できる印字品質が得られないという問題があった。

また、分子量4万以上のポリビニルピロリドンを含むインクでは、ノズルの目つまりに対するマージンが非常に低く、にじみに関しては充分な改良ができます、また乾燥性が悪いため尾引きが生じるという問題があった。

以上のように普通紙に対して、しみこみ依存性の高いインクでは上記1)から6)を満足することはできないことがわかった。

そこで、本発明はこのような問題点を解決するもので、本発明の第1の目的は、記録ヘッドから微小液滴インクもしくは霧状インクを噴出させ、記録用媒体上に該インクを付着させ印刷を行うインクジェットまたはインクミスト記録方法において、普通紙に対して印字・圖像のにじみが生じない高速度な印刷を可能にする圖像記録用インクを提供することにある。

本発明の第2の目的は、乾燥・定着性が良好で尾引きのない、高速およびプロセスカラーを重ね

超微粒子、無機超微粒子を含有することを特徴とする。

[実施例]

本発明者は、圖像記録用インクの最低造膜温度(Minimum Film forming Temperature)が40°C以上であればノズルやインク流通経路で溶媒の乾燥によりたとえ皮膜を形成したとしても容易に分散媒に再分散できることが判明し、従来の目つまり防止剤の添加も必要なく、にじみのない・安定した吐出が得られることを見いだした。

また、圖像記録用インクにワックスエマルジョン、樹脂エマルジョン、ラテックス、有機超微粒子、無機超微粒子を添加し、これら粒子の表面に着色剤(染料・顔料)を吸着させたまま紙に付着させることにより紙の繊維上にドット形状を保持したまま皮膜を形成し、乾燥・定着する事を見いだした。

すなわち、図着剤粒子と着色剤との分子間力・化学結合力・イオン結合力・表面張力と図着剤粒

ることによるフルカラー記録を可能にする圖像記録用インクを提供することにある。

本発明の第3の目的は、ノズル内・インク流通経路で目つまりの生じない吐出安定性に優れた圖像形成用インクを提供することにある。

本発明の第4の目的は、OHP用紙に対して高印字品質の記録が可能な圖像記録用インクを提供することにある。

本発明の第5の目的は、耐水性・耐光性に優れしかも保存安定性にも優れた圖像記録用インクを提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明の圖像形成用インクは、記録ヘッドから微小インクもしくは霧状インクを噴出させ、記録用媒体に該インクを付着させ印刷を行うインクジェットまたはインクミスト記録方法に用いる圖像記録用インクの最低造膜温度が40°C以上であることを特徴とする。

また、図着剤として少なくとも、ワックスエマルジョン、樹脂エマルジョン、ラテックス、有機

超微粒子、無機超微粒子を含有することを特徴とする。

本発明に使用する着色剤としては、従来のインクに使用されている水溶性染料・油溶性染料・有機顔料・無機顔料で他のインク成分添加により、色調の変化、沈澱物の生成のないものならどのような染料・顔料でも使用できる。

具体的には、

[ブラック染料]

ダイレクトブラック #19

(C. I. 35255)

ダイレクトブラック #154

フードブラック #2

(C. I. 27755)

ソルベントブラック #3

ソルベントブラック #22

ソルベントブラック #23

[イエロー染料]

アシッドイエロー #23

(C. I. 19140)

ソルベントイエロー # 19
ソルベントイエロー # 21
ソルベントイエロー # 61
ソルベントイエロー # 80

[マゼンタ染料]

アシッドレッド # 87
(C. I. 45380)
アシッドレッド # 106
(C. I. 45100)
ソルベントレッド # 8
ソルベントレッド # 49
ソルベントレッド # 81
ソルベントレッド # 82
ソルベントレッド # 83
ソルベントレッド # 84
ソルベントレッド # 100
ソルベントレッド # 109
ソルベントレッド # 121

[シアン染料]

アッシュブルー # 9

水としては、蒸留純水を使用するのが好ましい。水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、炭素数1~4アルキルアルコール類、ケトン類、エーテル類、ポリアルキレンジリコール類、アルキレンジリコール類、グリセリン、多価アルコールの低級アルキルエーテル等が用いられる。これら水溶性有機溶剤は単独で使用することも可能であるが、適正なインク物性を付与するために、2種またはそれ以上の溶剤を混合して使用することもできる。

本発明に使用する固着剤としては、酢酸ビニル系・アクリル系・ステレン系・オレフィン系等の単独重合または共重合用樹エマルジョン、バラフインワックス・マイクロクリスタリンワックス・ポリエチレンワックス・カルナバワックス等の天然・合成のワックスエマルジョン、アルキッド系・エポシキエスチル系コロイダルディスパージョン、ステレン・メタクリレート・アクリレート等の有機樹脂粒子、コロイダルシリカ等の無機超微粒子が使用される。

(C. I. 42090)
ダイレクトブルー # 86
(C. I. 74180)
ソルベントブルー # 11
ソルベントブルー # 12
ソルベントブルー # 25
ソルベントブルー # 36
ソルベントブルー # 55
ソルベントブルー # 73

等が挙げられる。

また顔料としては、通常の有機/無機顔料を分子化分散した物が用いられ、顔料粒径が0.1μm以下に微粒子化されている物が好適である。

染料・顔料の添加量としては、0.5重量%未満では十分な色調・濃度が得られず、10重量%を越えると目づまりが起こりやすくなるために0.5重量%~10重量%が好ましい。

本発明に用いる溶媒は、水または水と水溶性有機溶剤との混合溶媒が用いられる。

最低融解温度(M·F·T)は、固着剤の種類、重合度、粒子径、可塑剤の有無、共重合によって変化するため40°C以上に最適化することによって得られる。

本発明のインク物性としては、20°Cでの粘度が1.2cPよりも低いと高速印刷において、乾燥性に問題を生じ、10cPよりも大きいと目づまり、吐出安定性に問題を生じるために1.2~10cPが好ましい。

本発明の基本構成は以上の通りであるが、その他、従来公知の分散剤、界面活性剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、比熱調整剤、pH調整剤、防カビ剤等を必要に応じて添加することができる。

また、熱エネルギーの作用によりインクを吐出するタイプのインクジェット方式に使用する場合には熱的な物性(例えば、比熱、熱膨張係数、伝導率等)が調整される。

以下、実施例・比較例を挙げることにより本発明を具体的に説明するが、本例が本発明を限定するものではない。

実施例1

以下の実施例中に示すインク組成物量(%)はすべて重量%である。

ダイレクトブラック #19	3%
有機超微粒子(日本ペイント製)	97%
(固形分濃度20%)	

上記の各成分を容器の中で充分混合攪拌し、ボアサイズ0.5μmのメンブレンフィルターで通過し、記録用インクを作製した。

実施例2

カーボンブラック(顔料)	5%
有機超微粒子(日本ペイント製)	80%
(固形分濃度20%)	

蒸留純水 10%

上記成分を混合攪拌後、ポールミルで顔料粒径が0.1μm以下になるまで分散し、記録用インクを作製した。

実施例3

ダイレクトブラック#154	3%
アクリルースチレン系エマルジョン	50%

サイズ0.5μmのメンブレンフィルターで通過し、記録用インクを作製した。

実施例6

実施例1に記載の方法により下記の組成を有するインクを作製した。

ダイレクトブラック#154	3%
アクリル系エマルジョン	

固形分濃度40%	50%
(大日本インキ化学工業製)	

蒸留純水	47%
(大日本インキ化学工業製)	

アッシュドイエロー #23	3%
アクリル系エマルジョン	

固形分濃度40%	50%
(大日本インキ化学工業製)	

蒸留純水	47%
(大日本インキ化学工業製)	

アッシュドレッド #87	3%
アクリル系エマルジョン	

(固形分濃度40% 大日本インキ化学工業製)

蒸留純水 47%

上記の各成分を容器の中で充分混合攪拌し、ボアサイズ0.5μmのメンブレンフィルターで通過し、記録用インクを作製した。

実施例4

アッシュドブルー #3	3%
ワックスエマルジョン	30%

(固形分濃度40% 東邦化学工業製)

蒸留純水 67%

上記の各成分を容器の中で充分混合攪拌し、ボアサイズ0.5μmのメンブレンフィルターで通過し、記録用インクを作製した。

実施例5

アッシュドレッド #87	3%
アクリルノコロイダルシリカエマルジョン	

(固形分濃度40% 大日本化学工業製)

蒸留純水 50%

上記の各成分を容器の中で充分混合攪拌し、ボア

固形分濃度40% 50%

(大日本インキ化学工業製)

蒸留純水 47%

アッシュドブルー #9 3%

アクリル系エマルジョン

固形分濃度40% 50%

(大日本インキ化学工業製)

蒸留純水 47%

比較例としてM・F・Tが40℃よりも低いエマルジョンを用いて下記の各成分を容器の中で充分混合攪拌し、ボアサイズ0.5μmのメンブレンフィルターで通過し、記録用インクを作製した。

ダイレクトブラック#154 3%

アクリル系エマルジョン 50%

(固形分濃度40% 大日本インキ化学工業製)

蒸留純水 47%

以上のインクを用い、記録方法として

- ①市販のオーデマンド型インクジェットプリンタ
- ②吐出オリフィス径 50 μm、ピエゾ振動子駆動電圧 50 V、周波数 5 KHz の試作マルチヘッド
- ③発熱素子を利用したパブルジェットプリンタ（オリフィス径 50 μm、ヒーターサイズ 30 × 1 50 μm、ノズル数 24 本、駆動電圧 30 V、周波数 3 KHz）
- ④超音波霧化を利用して帯電インクミスト記録方式（超音波振動子駆動周波数 1.5 MHz、駆動電圧 50 V）

上記 4 種類の方法により高速記録を行った場合の評価結果とインク物性測定結果を表 1 に示す。

* 1. にじみ評価

顕微鏡による 100 倍、400 倍での観察と目視による観察

- ◎： 繊維に沿ったにじみもなく繊維上にドットが保持されている
- ： 繊維に沿ったにじみは少しあるが目視ではわからない
- △： 目視で若干にじみがわかる

* 5. 耐水性評価

印字物を水中に 5 分間没し、インクの流出を観測

- ： 無し
- ×： 有り
- ×： 有り

表 1 より明らかのように、実施例 1 ~ 6 の記録インクは、それぞれの記録方式に共通して良好な結果が得られた。

また、実施例 6 の記録インクのブラック、イエロー、シアン、マゼンタを各色重ね合わせにより鮮明なフルカラー画像が再現できた。

一方、比較例の記録インクの場合、ノズルの目つまりが生じ、信頼性に欠けることがわかる。

[発明の効果]

以上説明したように、本発明の画像記録用インクによれば、従来から問題とされていた普通紙に対するにじみ、乾燥性・定着性に優れ、かつ目つまり、インク保存性、印刷物の耐水性にも優れた

×： かなりにじんで、エッジがギザギザしている

* 2. 乾燥・定着性評価

印字 3 秒後、6 秒後、12 秒後に紙のエッジでこする

- ◎： 3 秒後で尾引きなし
- ： 6 秒後で尾引きなし
- △： 6 秒後で尾引きあり
- ×： 12 秒後に尾引きあり

* 3. 目づまり評価

キャップなし室温 1 ヶ月放置

- ： 印字可能
- ×： 印字不可能

* 4. インク保存性

インクを 40 °C で 3 ヶ月保存し、異物・異臭・凝集・沈澱の有無

- ： 無し
- ×： 有り

* 5. 記録速度

マクベス速度計による反射 O · D 値の測定

高速記録・高速度で鮮明な記録を可能にするという効果を有する。

また、溶媒に対する容易な再分散を可能にするという効果も有する。

また、3 色のプロセスカラーインクを使用することにより（必要に応じてブラックも使用）高解像度なフルカラー画像を記録することができる。

	温度(℃)	にじみ状態			表面性質			目測	粘度	溶解度(及MO-D)			耐水性評価			
		水-周延度	水-周延度	水-周延度	水-周延度	水-周延度	水-周延度			水-周延度	水-周延度	水-周延度	水-周延度	水-周延度		
實験 例	1 42	○	○	○	○	○	○	○	○	1.5	1.5	1.5	○	○	○	
	2 45	○	○	○	○	○	○	○	○	1.5	1.5	1.5	○	○	○	
	3 50	○	○	○	○	○	○	○	○	1.5	1.5	1.5	○	○	○	
	4 60	○	○	○	○	○	○	○	○	1.5	1.5	1.5	○	○	○	
	5 41	○	○	○	○	○	○	○	○	1.5	1.5	1.5	○	○	○	
	Y 42 M 42 C 42 B 42	○	○	○	○	○	○	○	○	1.5	1.5	1.5	○	○	○	
比較例	1 20	○	○	○	○	○	○	○	*	*	1.5	1.5	1.5	○	○	○

表 1

4. 図面の簡単な説明

第1図は紙の繊維へのインクのにじみを示す模式図。

第2図は本発明のインクドットを示す模式図。

1 …… 紙の繊維

2 …… インク

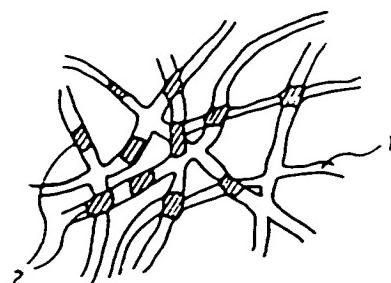


第1図

以上

出願人 セイコーエプソン株式会社

代理人 芥理士 森木啓三郎（他1名）



第2図

at
—
4